

508,764

Rec'd PCT/PTO 22 SEP 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

Rec'd PCT/PTO 22 SEP 2004
(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/085019 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08,
18/66, 18/48, A61K 8/87

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03430

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2003 (02.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 14 971.2 4. April 2002 (04.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NGUYEN-KIM, Son
[DE/DE]; Zedernweg 9, 69502 Hemsbach (DE). PFROM-
MER, Ellen [DE/DE]; Eschenweg 12, 67454 Hassloch
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

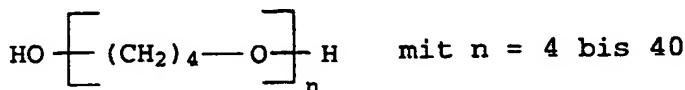
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben- und anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärung (PCT/Annexes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang der Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CROSS-LINKED POLYURETHANES CONSISTING OF POLYTETRAHYDROFURAN

(54) Bezeichnung: VERNETZTE POLYURETHANE AUS POLYTETRAHYDROFURAN



whereby said groups are anionogenic, anionic, cationogenic or cationic groups; D) at least one diisocyanate; E) optionally one compound that differs from B) and C), contains at least two active hydrogen atoms and has a molecular weight of between 60 and 5,000; or the salts thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft vernetztes Polyurethan aus A) mindestens einem Polytetrahydrofuran der allge-
meinen Formel B) mindestens einer Verbindung, die mehr als 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält C) mindestens einer
Verbindung, die mindestens 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe
pro Molekül enthält, wobei es sich um anionogene, anionische, kationogene oder kationische Gruppen handelt D) mindestens einem
Diisocyanat E) gegebenenfalls einer von B) und C) verschiedenen Verbindung, die mindestens 2 aktive Wasserstoffatome enthält und
ein Molekulargewicht von 60 bis 5000 aufweist oder die Salze davon.

BEST AVAILABLE COPY

VERNETETE POLYURETHANE AUS POLYTETRAHYDOFURAN

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzte Polyurethane auf Basis von Polytetrahydrofuranen sowie deren Verwendung in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

- 10 In der Kosmetik werden Haarbehandlungsmittel, die beispielsweise als Haarverfestiger oder Haarspray vorliegen, zum Festigen, Strukturverbessern und Formgeben der Haare verwendet. Die Haarbehandlungsmittel bestehen vorwiegend aus einer Lösung von filmbildenden Harzen oder synthetischen Polymeren. Bisher
- 15 wurden in Haarbehandlungsmitteln hauptsächlich folgende Filmbildner verwendet: Schellack, Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, Copolymerisate von Vinylethern/Maleinsäurehalbestern, von (Meth)acrylsäure oder deren Estern und Amiden und Crotonsäure mit Vinylestern.

20

Die Haarbehandlungsmittel werden in Form von Lösungen, vorzugsweise als ethanolische Lösungen, durch Sprühen auf die Haare gebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die Haare an den gegenseitigen Berührungspunkten von zurückbleibenden

- 25 Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymeren sollen einerseits so hydrophil sein, dass sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits sollen sie hydrophob sein, damit die mit den Polymeren behandelten Haare auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben.

30

Die bisher bekannten polymeren Filmbildner, wie Polyvinylpyrrolidone zeigen jedoch meistens als Nachteil eine zu hohe Wasseraufnahme bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Diese Eigenschaft führt u.a. zu einem unerwünschten Verkleben der Haare und zu

- 35 einem Verlust der Festigkeit und damit einem Zusammenbruch der Haarfrisur. Wird andererseits die Widerstandsfähigkeit gegen hohe Luftfeuchtigkeit verbessert, z.B. bei Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, so leidet darunter die Fertigstellungswirkung des Films und kann sogar zu einem unangenehmen
- 40 Stauben und einem schuppigen Belag führen. Außerdem wird vor allem die Auswaschbarkeit bei der Reinigung der Haare erschwert. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Hilfsmittel für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen.

45

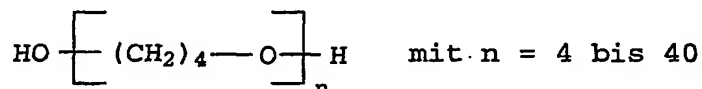
2

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue kosmetische Mittel, insbesondere Haarbehandlungsmittel auf Polyurethanbasis, zur Verfügung zu stellen, die einerseits als Haarfestiger brauchbar sind, andererseits aber auch eine gute Auswaschbarkeit (Redispergierbarkeit) besitzen. Sie sollen dem Haar Glätte und Geschmeidigkeit verleihen.

Von besonderem Interesse sind polymere Filmbildner, die dem Haar die gewünschte Flexibilität verleihen und gleichzeitig keine oder geringe Klebrigkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch vernetzte Polyurethane aus

15 A) mindestens einem Polytetrahydrofuran der allgemeinen Formel



20 B) mindestens einer Verbindung, die mehr als 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält

C) mindestens einer Verbindung, die mindestens 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül enthält, wobei es sich um anionogene, anionische, kationogene oder kationische Gruppen handelt

D) mindestens einem Diisocyanat.

30

Die erfindungsgemäßen vernetzten Polyurethane eignen sich als kosmetische und/oder pharmazeutische Hilfsstoffe, insbesondere als Filmbildner.

35 EP 656 021 B1 beschreibt die Verwendung von

a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,

40 b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und

c) mindestens einem Diisocyanat

45

3

mit einer Glasktemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane in kosmetischen Zubereitungen und als Bindemittel oder Überzugsmittel in pharmazeutischen Zubereitungen.

5

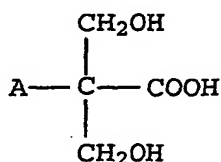
Als Beispiele genannt sind Polyurethane aus Polyestern.
EP 656 021 B1 beschreibt keine Polyurethane mit Polytetrahydrofuranen.

- 10 Gegenüber den in EP 656 021 B1 beschriebenen Polyurethanen weisen die erfindungsgemäßen Polyurethane eine gute Flexibilität bei gleichzeitig geringer Klebrigkeit auf.

Die EP-A-619 111 beschreibt die Verwendung von Polyurethanen

- 15 auf Basis von organischen Diisocyanaten, Diolen und 2,2-Hydroxymethyl-substituierten Carboxylaten der Formel

20



- 25 wenn A für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe steht, in Haarfixierungsmitteln. Zumindest ein Teil der Carbonsäuregruppen wird dabei mit einer organischen oder anorganischen Base neutralisiert. Die Dirole weisen dabei ein Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 20000 auf, wobei als geeignete Diolkomponente unter anderem auch Polytetrahydrofurane genannt
30 werden. Keines der Ausführungsbeispiele beschreibt jedoch ein Polyurethan auf Basis eines Polytetrahydrofurans. Filme auf Basis dieser Polyurethane sind weich und klebrig und die darauf basierenden Haarfestiger entsprechend verbesserungswürdig.

- 35 Die in den zuletzt erwähnten Publikationen beschriebenen Polyurethane können die Anforderungen an Haarfestigerpolymere nur teilweise erfüllen. So ist die erwünschte Geschmeidigkeit des Haares bei allen zuvor genannten Produkten auf Polyurethanbasis verbesserungswürdig.

40

45

EP 672 076 B1 beschreibt die Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen aus

- 5 (a) mindestens einem Diisocyanat, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, umgesetzt sein kann, und
- 10 (b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin

mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer
15 Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, oder sonstigen Salzen dieser Polyurethane und Polyharnstoffe als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

20 Polyurethane mit kationischen Gruppen bilden hygroskopische Filme aus, die klebrig sind. Sie erfüllen daher im Allgemeinen nicht die Ansprüche bezüglich Glanz und natürlichem Aussehen, die an Haarfestigerpolymer gestellt werden.

25 WO 01/16200 beschreibe wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane aus einem Oligomer a) aus

- A) mindestens einem Diisocyanat,
- 30 B) mindestens einer Verbindung mit wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt ist unter
- B1) aliphatischen und cycloaliphatischen Polyolen, Polyaminen und/oder Aminoalkoholen,
- 35 B2) Polyetherolen und/oder Diaminopolyethern,
- B3) Polysiloxanen mit wenigstens zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,
- B4) Polyesterpolyolen,
- 40 und Mischungen davon, und
- C) gegebenenfalls mindestens einer Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure,

5

wobei das Oligomer pro Molekül wenigstens zwei Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und zusätzlich wenigstens zwei weitere funktionelle Gruppen, die ausgewählt sind unter Hydroxyl-, primären und/oder sekundären Aminogruppen, umfasst

5

sowie

- b) wenigstens einer Verbindung mit einem Molekulargewicht im Bereich von 56 bis 600, die zwei aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- c) wenigstens einer Verbindung, die zwei aktive Wasserstoffatome und wenigstens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül aufweist,
- d) gegebenenfalls wenigstens einem Polymerisat mit wenigstens zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,
- e) wenigstens einem Diisocyanat.

20

Diese Polyurethane enthalten wenigstens eines der Oligomere als Komponente a) in eingebauter (einpolymerisierter) Form.

EP 938 889 A2 beschreibt ein wässriges kosmetisches Mittel, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polyurethan aus

- a) wenigstens einem Polymerisat mit zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül, welches ausgewählt ist unter Polytetrahydrofuranen, Polysiloxanen und Mischungen davon,
- b) wenigstens einem Polyesterdiol,
- c) wenigstens einer Verbindung mit einem Molekulargewicht im Bereich von 56 bis 300, die zwei aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- d) wenigstens einer Verbindung, die zwei aktive Wasserstoffatome und wenigstens eine anionogene bzw. anionische Gruppe pro Molekül aufweist,
- e) wenigstens einem Diisocyanat,

oder die Salze davon, wobei das Polyurethan keine von einem primären oder sekundären Amin, welches eine ionogene bzw. ionische Gruppe aufweist, stammende Einheit enthält.

6

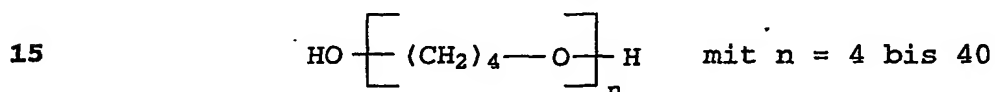
Die in EP 938 889 A2 beschriebenen Polyurethane sind im wesentlichen unvernetzt.

Im Gegensatz dazu sind die erfindungsgemäßen Polyurethane ver-
5 netzt.

Keine der genannten Schriften beschreibt vernetzte Polyurethane auf Basis von Polytetrahydrofuranen gemäß Anspruch 1.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein vernetztes Polyurethan aus

A) mindestens einem Polytetrahydrofuran der allgemeinen Formel



B) mindestens einer Verbindung, die mehr als 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält

20

C) mindestens einer Verbindung, die mindestens 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül enthält, wobei es sich um anionogene, anionische, kationogene oder kationische
25 Gruppen handelt

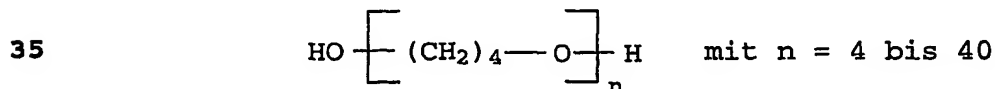
D) mindestens einem Diisocyanat

oder die Salze davon.

30

Gegenstand der Erfindung ist ein vernetztes Polyurethan aus

A) mindestens einem Polytetrahydrofuran der allgemeinen Formel



B) mindestens einer Verbindung, die mehr als 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält

40

C) mindestens einer Verbindung, die mindestens 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül enthält, wobei es sich um anionogene, anionische, kationogene oder kationische
45 Gruppen handelt

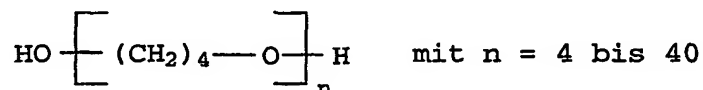
7

D) mindestens einem Diisocyanat

E) einer von B) und C) verschiedenen Verbindung, die mindestens
2 aktive Wasserstoffatome enthält und ein Molekulargewicht
5 von 60 bis 5000 aufweist

oder die Salze davon.

Bei Komponente A) handelt es sich um Polytetrahydrofurane der
10 allgemeinen Formel



15

Diese Polytetrahydrofurane weisen üblicherweise ein zahlen-
mittleres Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 3000, bevorzugt
250 bis 2000, insbesondere 600 bis 1500 auf.

20 Geeignete Polytetrahydrofurane können durch kationische
Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von sauren
Katalysatoren, wie z.B. Schwefelsäure oder Fluoroschwefelsäure,
hergestellt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem
Fachmann bekannt.

25

Bei Komponente B) handelt es sich um Verbindungen, die mehr als
2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten.

Geeignet als Komponente B) sind Verbindungen mit mehr als 2 OH-
30 und/oder NH-Gruppen. Insbesondere geeignet sind Verbindungen mit
3 bis 20, insbesondere 3 bis 10, besonders 3 bis 5 OH- und/oder
NH-Gruppen.

Bevorzugt werden als Komponente B) Triole und höherwertige
35 Polyole mit 3 bis 100, bevorzugt 3 bis 70 Kohlenstoffatomen,
eingesetzt. Bevorzugte Triole sind z.B. Glycerin und Trimethylol-
propan. Bevorzugte Triole B) sind weiterhin die Triester von
Hydroxycarbonsäuren mit dreiwertigen Alkoholen. Vorzugsweise
handelt es sich dabei um Triglyceride von Hydroxycarbonsäuren,
40 wie z.B. Milchsäure, Hydroxystearinsäure und Ricinolsäure.
Geeignet sind auch natürlich vorkommende Gemische, die Hydroxy-
carbonsäuretriglyceride enthalten, insbesondere Ricinusöl. Bevor-
zugte höherwertige Polyole B) sind z.B. Erythrit, Pentaerythrit
und Sorbit.

45

8

Bevorzugte Triamine B) sind z.B. Diethylentriamin, N,N'-Diethyl-diethylentriamin etc. Bevorzugte höherwertige Polyamine sind z.B. Triethyltetramin etc. sowie α,ω -Diaminopolyether, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

5

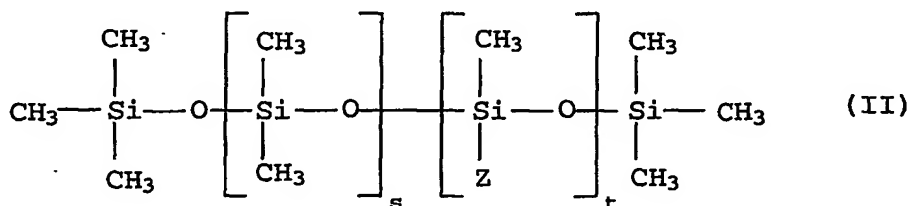
Die als Komponente B) genannten Verbindungen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden.

Als Komponente B) können auch Polysiloxane mit mehr als 2 aktiven

10 Wasserstoffatomen eingesetzt werden.

Bei den Polysiloxanen B) handelt es sich beispielsweise um Verbindungen der Formel II

15



20

worin

die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist,

25 s für einen Wert von 5 bis 200, bevorzugt 10 bis 100, steht

Z für einen Rest der Formel (Z-I) = $-(\text{CH}_2)_u-\text{NH}_2$ steht, worin
u für eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 steht,

30 und/oder

Z für einen Rest der Formel (Z-II) = $-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-(\text{CH}_2)_y-\text{NH}_2$
steht, worin x und y unabhängig voneinander für 0 bis 10,
bevorzugt 1 bis 6, stehen, wobei die Summe aus x und y für
35 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, steht,

t für einen Wert von 3 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 steht, falls
Z = Z-I

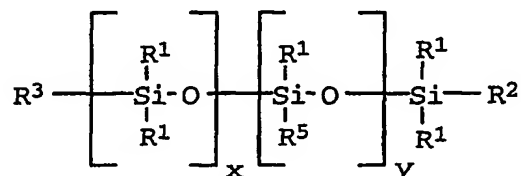
40 t für einen Wert von 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, steht, falls
Z = Z-II

Dazu zählen z.B. die MAN- und MAR-Marken der Fa. Hüls sowie
die Finish-Marken der Fa. Wacker, z.B. Finish WT 1270.

45

Besonders geeignete polyalkylenoxid-haltige Silikonderivate sind solche, die die folgenden Strukturelemente enthalten:

5



10 wobei x und y ganze Zahlen derart sind, dass das Molekulargewicht des Polysiloxans zwischen 300 und 30000 liegt,

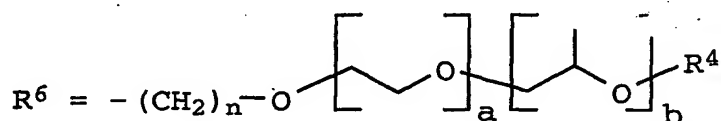
und wobei die Reste R¹ identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe

15 mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, oder aromatischer Natur sind

und wobei die Reste R², R³, R⁵ identisch oder unterschiedlich sein

20 können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, oder aromatischer Natur oder gleich R⁶ sind, wobei

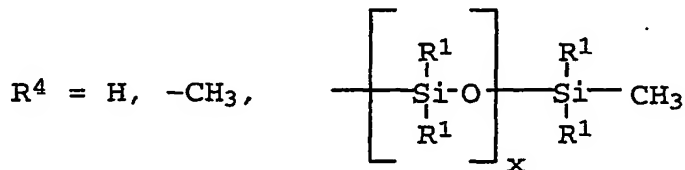
25



30 mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R², R³ oder R⁵ ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition R⁶ ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, insbesondere ist n = 3,

35 a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, dass die Summe aus a und b größer als 0 ist wobei

40



45 ist.

10

Bevorzugt werden die Gruppen R^1 aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen speziell Phenyl
 5 oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Toly und Xyl.

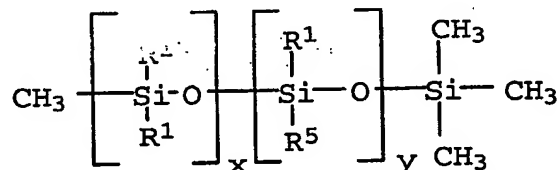
Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl und Phenyl.

10 Bevorzugt werden die Gruppen R^2 , R^3 und R^5 aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische
 15 Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Toly und Xyl und R^6 .

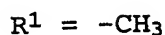
Bevorzugte Reste R^2 und R^6 sind solche, bei denen die Summe aus $a + b$ zwischen 5 und 30 beträgt.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als polyalkylenoxid-haltiges Silikonderivat B) Verbindungen gemäß folgender Formel eingesetzt:

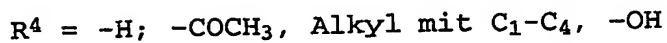
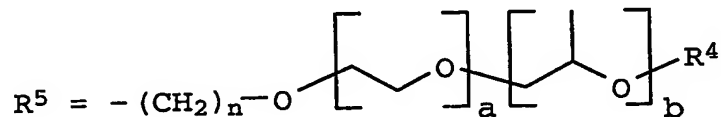
25



30 wobei



35

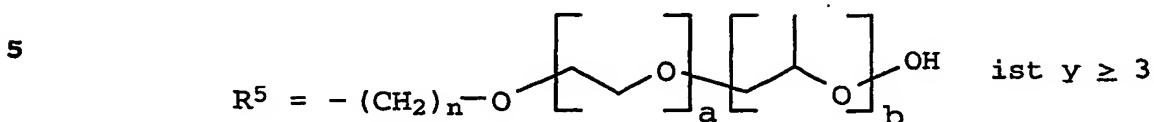


40 $n = 1$ bis 6, insbesondere 2 bis 4, bevorzugt 3

45

11

wobei y so gewählt ist, dass mindestens 3 OH-Gruppen im Molekül vorhanden sind, das heißt für



x und y ganze Zahlen derart sind, dass das Molekulargewicht des
10 Polysiloxan-Blocks zwischen 1000 bis 10000 liegt,

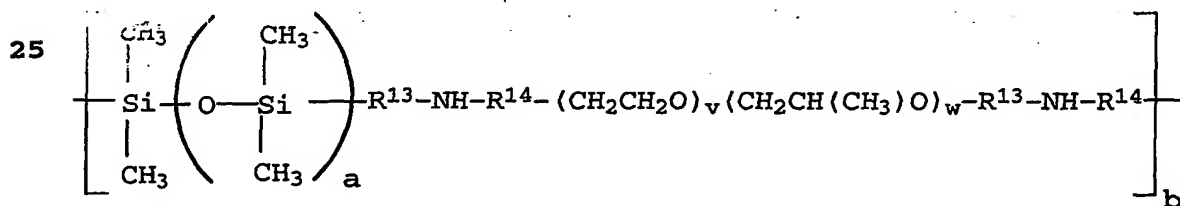
a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, dass die Summe aus a und b größer als 0 ist.

15 Als Komponente B) können weiterhin silikonhaltige Polyamino-
verbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugt handelt es sich dabei um ein Diaminopolyethersiloxan der Formel IV, das ausgewählt ist unter

20

- Polysiloxanen mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel IV.I



30

(IV.1)

worin

a für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht,

b für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht,

35 R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für C_1 - bis C_8 -Alkylen stehen,

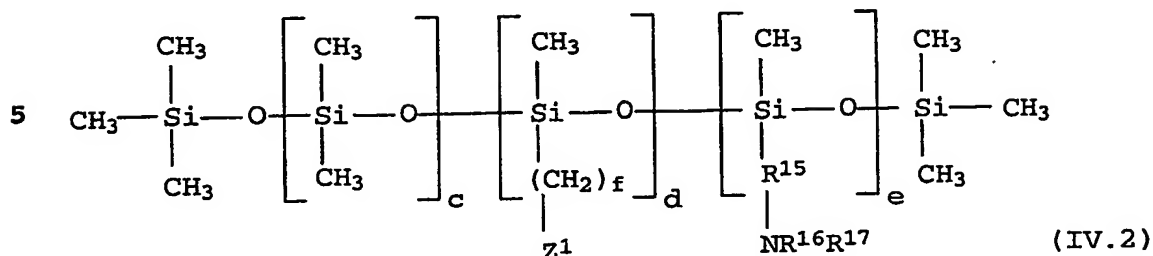
die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und v und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus v und w > 0 ist,

40

45

12

- Polysiloxanen der allgemeinen Formel IV.2



10 worin

R¹⁵ für einen C₁- bis C₈-Alkylenrest steht,

R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl stehen,

15 die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist, c, d und e unabhängig voneinander für 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus c, d und e mindestens 3 ist, und wobei d und e so gewählt sind, dass mindestens 3 aktive Wasserstoffmoleküle vorhanden sind,

20 f für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht,

Z¹ für einen Rest der Formel V



25 steht, worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und g und h unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus g und h > 0 ist,

30 R¹⁸ für einen C₁- bis C₈-Alkylenrest steht

und Mischungen davon.

35 Polysiloxane der allgemeinen Formel IV.2 mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen sind solche, bei denen d ≥ 3 für den Fall, dass R¹⁶ und R¹⁷ ≠ H; bzw. d + e ≥ 3 für den Fall, dass R¹⁶, R¹⁷ = H.

Bevorzugt stehen in der Formel IV.1 R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für einen C₂- bis C₄-Alkylenrest. Insbesondere stehen 40 R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für einen C₂- bis C₃-Alkylenrest.

Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht der Verbindung der Formel IV.1 in einem Bereich von etwa 300 bis 100 000 liegt. 45

13

Vorzugsweise steht in der Formel IV.1 a für eine ganze Zahl von 1 bis 20, wie z.B. 2 bis 10.

Bevorzugt liegt die Gesamtzahl der Alkylenoxideinheiten der Verbindung der Formel IV.1, d.h. die Summe aus v und w, in einem Bereich von etwa 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 180.

Bevorzugt sind die Endgruppen der Polysiloxane mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel IV.1 ausgewählt unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$,
10 H, C_1 - bis C_8 -Alkyl und Mischungen davon.

Geeignete alkoxylierte Siloxanamine der Formel IV.1 sind z.B. in der WO-A-97/32917 beschrieben, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Kommerziell erhältliche Verbindungen sind
15 z.B. die Silsoft®-Marken der Fa. Witco, z.B. Silsoft® A-843.

Bevorzugt steht in der Formel IV.2 der Rest R^{15} für einen C_2 - bis C_4 -Alkylenrest.

20 Bevorzugt stehen in der Formel IV.2 R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl.

Vorzugsweise wird die Summe aus c, d und e so gewählt, dass das Molekulargewicht der Verbindung der Formel IV.2 in einem Bereich
25 von etwa 300 bis 100000, bevorzugt 500 bis 50000, liegt.

Bevorzugt liegt die Gesamtzahl der Alkylenoxideinheiten des Restes der Formel V, d.h. die Summe aus g und h, in einem Bereich von etwa 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 80.

30 Bevorzugt steht in der Formel V der Rest R^{18} für C_2 - bis C_4 -Alkyl.

Bevorzugt steht in der Formel V der Rest R^{19} für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl.

35 Eine geeignete Verbindung der Formel IV.2 ist z.B. Silsoft® A-858 der Fa. Witco.

Bei der Komponente C) handelt es sich um Verbindungen, die mindestens 2 aktive Wasserstoffatome und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül aufweisen, wobei es sich um anionogene, anionische, kationogene und/oder kationische Gruppen handelt.

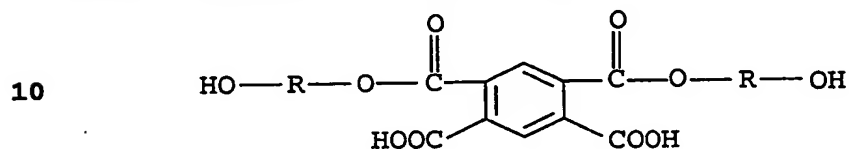
45 Bevorzugte Verbindungen C) mit zwei aktiven Wasserstoffatomen und mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe pro Molekül sind z.B. Verbindungen mit Carboxylat- und/oder

14

Sulfonatgruppen. Als Komponente c) sind 2,2-Hydroxymethyl-alkyl-carbonsäuren, wie Dimethylolpropansäure, und Mischungen, die 2,2-Hydroxymethyl-alkylcarbonsäuren, wie Dimethylolpropansäure, enthalten, besonders bevorzugt.

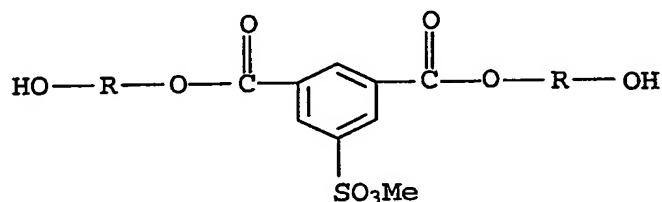
5

Geeignete Diamine und/oder Diole C) mit anionogenen oder anionischen Gruppen sind Verbindungen der Formel



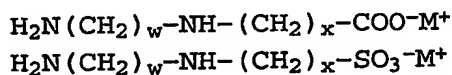
und/oder

15

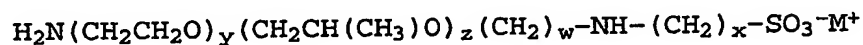


worin R jeweils für eine C₂-C₁₈-Alkylengruppe steht und Me für Na oder K steht.

25 Als Komponente C) brauchbar sind auch Verbindungen der Formel



30 worin w und x unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, stehen und M für Li, Na oder K steht, und Verbindungen der Formel



35

worin w und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, y und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 50 stehen, wobei wenigstens eine der beiden Variablen y oder z > 0 ist. Die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten ist dabei beliebig. Die

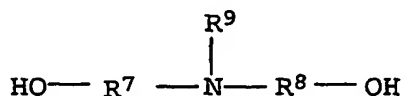
40 zuletzt genannten Verbindungen weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 3000 auf. Eine geeignete Verbindung dieses Typs ist z.B. Poly ESP 520 der Fa. Raschig.

45 Die Polyurethane können auch Verbindungen C) eingebaut enthalten, die zwei aktive Wasserstoffatome und mindestens eine kationogene und/oder kationische Gruppe, bevorzugt mindestens eine stick-

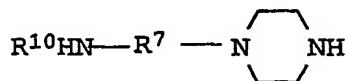
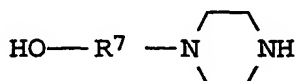
15

stoffhaltige Gruppe, pro Molekül aufweisen. Bevorzugt handelt es sich bei der stickstoffhaltigen Gruppe um eine tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe. Bevorzugt sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln

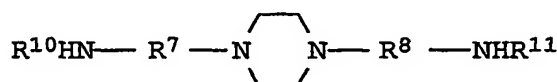
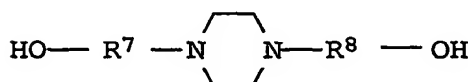
5



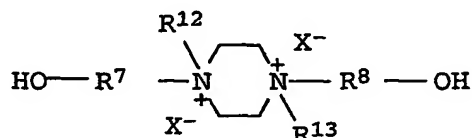
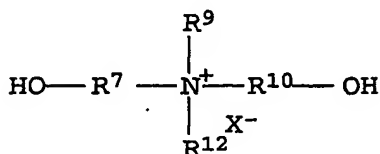
10



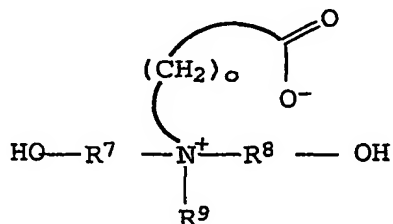
15



20



25



worin

30

- R^7 und R^8 , die gleich oder verschieden sein können, für C_2 - C_8 -Alkylen stehen,
- R^9 , R^{12} und R^{13} , die gleich oder verschieden sein können, für C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl stehen,
- 35 R^{10} und R^{11} , die gleich oder verschieden sein können, für H oder C_1 - C_6 -Alkyl stehen,
- o für 1, 2 oder 3 steht,
- X^\ominus für Chlorid, Bromid, Jodid, C_1 - C_6 -Alkylsulfat oder $\text{SO}_4^{2-}/2$ steht.

40

Besonders bevorzugt sind N-(C_1 - bis C_6 -alkyl)diethanolamine, wie Methyl-diethanolamin, und N-Alkyldialkylentriamine, wie N-Methyl-dipropylentriamin. Diese werden vorzugsweise in Kombination mit Dimethylolpropansäure als Komponente c) eingesetzt.

45

16

- Als Komponente C) eignen sich auch Gemische, die zwei oder mehrere der zuvor genannten Verbindungen mit anionischen und/oder anionogenen Gruppen, zwei oder mehrere der zuvor genannten Verbindungen mit kationischen und/oder kationogenen Gruppen oder
- 5 Gemische, die mindestens eine der zuvor genannten Verbindungen mit anionischen oder anionogenen Gruppen und mindestens eine der zuvor genannten Verbindungen mit kationischen oder kationogenen Gruppen enthalten. Bevorzugt werden z.B. Gemische eingesetzt, die Dimethylolpropansäure und N-Methyldiethanolamin enthalten. Nach
- 10 einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polyurethane überwiegend oder ausschließlich anionogene und/oder anionische Gruppen als ionogene und/oder ionische Gruppen. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polyurethane überwiegend oder ausschließlich kationogene und/oder kationische
- 15 Gruppen als ionogene und/oder ionische Gruppen. Bevorzugt enthalten die Polyurethane somit eine Komponente c) eingebaut, die überwiegend, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente c), entweder anionogene (anionische) Verbindungen oder
- 20 kationogene (kationische) Verbindungen umfasst.

- Vorzugsweise sind die Diisocyanate D) ausgewählt unter aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten, wie Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat,
- 25 Methyldiphenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat und deren Isomerengemische, o-, m- und p-Xylyldiisocyanat, 1,5-Naphthyldiisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen davon, insbesondere Isophorondiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat und/oder Dicyclohexyl-
- 30 methandiisocyanat. Besonders bevorzugt wird Hexamethyldiisocyanat eingesetzt. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triisocyanate ersetzt sein.

- Bei Komponente E) handelt es sich um eine von B) und C) verschiedene Verbindung, die mindestens 2 aktive Wasserstoffatome
- 35 enthält und ein Molekulargewicht von 60 bis 5000 aufweist.

- Bevorzugt werden als Komponente E) Diole eingesetzt, deren Molekulargewicht in einem Bereich von etwa 62 bis 500 g/mol liegt.
- 40 Dazu zählen z.B. Diole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaethylenglykol, Neopentylglykol,
- 45 Cyclohexandimethylol und Mischungen davon.

17

Bevorzugte Aminoalkohole E) sind z.B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol etc.

5

Bevorzugte Polyamine E) sind z.B. Diamine, wie Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan.

- 10 Die als Komponente E) genannten Verbindungen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandimethylol und Mischungen davon eingesetzt.

15

Bei der Komponente E) handelt es sich bevorzugt um ein Polymerisat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5000, bevorzugt etwa 400 bis 4000, insbesondere 500 bis 3000. Brauchbare Polymerisate E) sind z.B. Polyester-

- 20 diole, Polyetherole, Polysiloxane und Mischungen davon. Polyetherole sind vorzugsweise Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole etc., Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenglykole

- 25 statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Geeignet sind auch α,ω -Diaminopolyether, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind. Vorzugsweise werden als Komponente E) Polyesterdiole und Mischungen, die diese enthalten, eingesetzt.

30

Bevorzugte Polyesterdiole weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 5000, bevorzugt 500 bis 3000, insbesondere 600 bis 2000, auf.

- 35 Als Polyesterdiole kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, insbesondere solche auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Na- oder K-Sulfoisophthalsäure etc., aliphatischer Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Bernsteinsäure etc., und cyclo-
- 40 aliphatischer Dicarbonsäuren, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Als Diole kommen insbesondere aliphatische Diole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Poly-
- 45 propylenglykole, 1,4-Dimethylolcyclohexan.

18

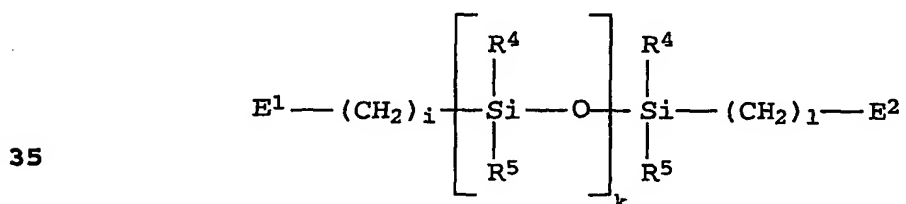
Bevorzugt sind Polyesterdiole auf Basis von aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, insbesondere solche, bei denen die aromatische Dicarbonsäure 10 bis 95 Mol-%, insbesondere 40 bis 90 Mol-% des gesamten Dicarbonsäureanteils 5 (Rest aliphatische Dicarbonsäuren) ausmacht.

Besonders bevorzugte Polyesterdiole sind die Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure/Diethylenglykol, Isophthalsäure/1,4-Butandiol, Isophthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, 5-NaSO₃-Isophthalsäure/ 10 Phthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, Adipinsäure/Ethylenglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan und 5-NaSO₃-Isophthalsäure/Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan, Isophthalsäure/ 15 Adipinsäure, Neopentylglykol/Dimethylolcyclohexan.

Bevorzugt als Komponente E) sind weiterhin Polyesterdiole auf Basis von linearen oder verzweigten, C₈- bis C₃₀-Di- oder Polycarbonsäuren und C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren. Bevorzugte 20 Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren sind z.B. Acelainsäure, Dodecandisäure, Korksäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure, Tetradecandisäure, Citronensäure, Ricinolsäure, Hydroxystearinsäure und Gemische davon. Als Diolkomponente zur Herstellung dieser Polyesterdiole werden vorzugsweise 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 25 diol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Diethylenglykol und Gemische davon eingesetzt.

Als Komponente E) können auch Polysiloxane der folgenden Formel eingesetzt werden

30



worin

40 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für C₁- bis C₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen,

E¹ und E² unabhängig voneinander für OH oder NHR⁶ stehen, wobei R⁶ für Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl 45 steht,

19

i und l unabhängig voneinander für 2 bis 8 stehen,

k für 3 bis 50 steht,

5 und Mischungen davon.

Geeignete Alkylreste sind z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl etc. Geeignete Cycloalkylreste sind z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 10 Cyclooctyl etc.

Vorzugsweise stehen R⁴ und R⁵ beide für Methyl.

Diese Polysiloxane E) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres 15 Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 10000, bevorzugt 400 bis 5000, auf.

Geeignete Verbindungen E) sind auch die in der EP-A-227 816 beschriebenen Polydimethylsiloxane, auf die hiermit Bezug 20 genommen wird.

Vorzugsweise enthält nur eine der Komponenten B) oder E) ein Polysiloxan.

25 Bevorzugt sind vernetzte Polyurethane aus

- | | | | |
|----|------------------------------------|---------------|-----|
| 15 | bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 | bis 35 Gew.-% | A) |
| | 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 | bis 2 Gew.-% | B) |
| | 8 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 | bis 15 Gew.-% | C) |
| 30 | 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 | bis 50 Gew.-% | D) |
| | 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0 | bis 10 Gew.-% | E). |

Ganz besonders bevorzugt sind vernetzte Polyurethane aus

- | | | |
|----|--------------------|----|
| 35 | 20 bis 25 Gew.-% | A) |
| | 0,5 bis 1,5 Gew.-% | B) |
| | 10 bis 15 Gew.-% | C) |
| | 40 bis 50 Gew.-% | D) |
| | 0 bis 2 Gew.-% | E) |

40

45

Besonders bevorzugt sind vernetzte Polyurethane aus

5 A) Polytetrahydrofuran, insbesondere mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000, bevorzugt 250 bis 2000, besonders bevorzugt von 600 bis 1500

B) Trimethylolpropan (TMP)

C) Dimethylolpropansäure (DPMA)

10

D) mindestens einem Diisocyanat, bevorzugt Hexamethylen-diisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat.

E) gegebenenfalls Neopentylglykol.

15

Die Herstellung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyurethane erfolgt durch Umsetzung der Verbindungen der Komponenten A), B), C), D) und gegebenenfalls E). Die Temperatur liegt dabei in einem Bereich von etwa 60 bis 140°C, bevorzugt etwa
20 70 bis 100°C. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in einem geeigneten inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind aprotisch polare Lösungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid und bevorzugt Ketone, wie Aceton und
25 Methylethylketon. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter einer Inertgasatmosphäre, wie z. B. unter Stickstoff. Die Komponenten werden in solchen Mengen eingesetzt, dass das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Verbindungen der Komponente e) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der Komponenten a), b), c) und d) in
30 einem Bereich von etwa 0,8:1 bis 1,25:1, bevorzugt 0,85:1 bis 1,2:1, insbesondere 1,05:1 bis 1,15:1, liegt. Weisen die resultierenden Polyurethane noch freie Isocyanatgruppen auf, so werden diese abschließend durch Zusatz von Aminen, vorzugsweise Aminoalkoholen inaktiviert. Geeignete Aminoalkohole sind die zuvor
35 als Komponente C) beschriebenen, bevorzugt 2-Amino-2-methyl-1-propanol.

Die Säuregruppen enthaltenden Polyurethane können durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit einer Base in eine wasser-
40 lösliche bzw. wasserdispergierbare Form überführt werden.

In aller Regel weisen die erhaltenen Salze der Polyurethane eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten Polyurethane. Als Base für die
45 Neutralisation der Polyurethane können Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen wie

21

Calciumhydroxyd, Calciumoxid, Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine verwendet werden. Geeignete Amine sind z.B. C₁-C₆-Alkylamine, bevorzugt n-Propylamin und n-Butylamin, Dialkylamine, bevorzugt Diethylpropylamin und Di-
5 propylmethylamin, Trialkylamine, bevorzugt Triethylamin und Triisopropylamin, C₁-C₆-Alkyldiethanolamine, bevorzugt Methyl- oder Ethyldiethanol-amin und Di-C₁-C₆-Alkylethanolamine. Besonders für
10 den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln haben sich zur Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Diethylaminopropylamin und Triisopropanolamin bewährt. Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane kann auch mit Hilfe von Mischungen mehrerer Basen
vorgenommen werden, z.B. Mischungen aus Natronlauge und Triisopropanolamin. Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck
15 partiell z.B. zu 20 bis 40 % oder vollständig, d.h. zu 100 % erfolgen.

Wird bei der Herstellung der Polyurethane ein wassermischbares organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses im Anschluss
20 durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z.B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden. Vor dem Abtrennen des Lösungsmittels kann dem Polyurethan zusätzlich Wasser zugegeben werden. Nach Ersatz des Lösungsmittels durch Wasser erhält man eine Lösung oder Dispersion des Polymeren,
25 aus der, falls gewünscht, das Polymer in üblicher Weise gewonnen werden kann, z.B. durch Sprühtrocknung.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane weisen K-Werte (gemessen nach E. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13 (1932), S. 58-64, an einer
30 1%igen Lösung in N-Methylpyrrolidon) in einem Bereich von 15 bis 90, bevorzugt 20 bis 60, auf. Ihre Glasübergangstemperatur beträgt im Allgemeinen mindestens 0°C, bevorzugt mindestens 20°C, insbesondere bevorzugt mindestens 25°C und speziell mindestens 30°C.

35 Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich insbesondere als Beschichtungsmittel für keratinhaltige Oberflächen (Haar, Haut und Nägel). Sind die erfindungsgemäßen Polyurethane wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodispersionen
40 mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 150 nm, bevorzugt 5 bis 100 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte der Zubereitungen liegen dabei üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-%. Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren
45 oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

22

Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Polyurethane in Form eines Haarbehandlungsmittels, insbesondere in Form eines Haarsprays vorliegen. Zur Anwendung als Haarfestiger sind dabei Mittel bevorzugt, die Polyurethane enthalten, deren Glasübergangstemperatur $T_g \geq 20^\circ\text{C}$, bevorzugt $\geq 30^\circ\text{C}$, ist. Der K-Wert dieser Polymere liegt vorzugsweise in einem Bereich von 23 bis 90, insbesondere 25 bis 60.

Im Allgemeinen enthalten die kosmetischen Mittel die Polyurethane in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Vorzugsweise handelt es sich um Haarbehandlungsmittel. Diese liegen üblicherweise in Form einer wässrigen Dispersion oder in Form einer alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Lösung vor. Beispiele geeigneter Alkohole sind Ethanol, Propanol, Isopropanol etc.

Gegenstand der Erfindung ist ein haarkosmetisches Mittel, enthaltend

- 0,5 bis 20 Gew.-% eines vernetzten Polyurethans nach einem der vorangegangenen Ansprüche
- 25 - 40 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%, wenigstens eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser, wassermischbaren Lösungsmitteln und Mischungen davon
- 0 bis 50 Gew.-% eines Treibmittels.

30

Weiter enthalten die Haarbehandlungsmittel im Allgemeinen übliche kosmetische Hilfsstoffe, beispielsweise Weichmacher, wie Glycerin und Glykol; Emollienzen; Parfüms; UV-Absorber; Farbstoffe; Verdickungsmittel; antistatische Mittel; Mittel zur Verbesserung der Kämmbarkeit; Konservierungsmittel; und Schaumstabilisatoren.

Wenn die erfindungsgemäßen Polyurethane als Haarspray formuliert sind, enthalten sie eine ausreichende Menge eines Treibmittels, beispielsweise einen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff oder Ether, wie Propan, Butan, Isobutan oder Dimethylether. Als Treibmittel sind auch komprimierte Gase brauchbar, wie Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid. Die Menge an Treibmittel kann dabei gering gehalten werden, um den VOC-Gehalt nicht unnötig zu erhöhen. Sie beträgt dann im Allgemeinen nicht mehr als 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Gewünschtenfalls sind aber auch höhere VOC-Gehalte von 85 Gew.-% und darüber möglich.

23

Die zuvor beschriebenen Polyurethane können auch in Kombination mit anderen Haarpolymeren in den Mitteln zur Anwendung kommen. Solche Polymere sind insbesondere:

- 5 - nicht-ionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z.B. Luviskol Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z.B. Luviskol VA 37 (BASF); Polyamide, z.B. auf Basis von
10 Itaconsäure und aliphatischen Diaminen;
- amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (Delft National) erhältlichen Octyl-
15 acrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethyl-
20 ammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel
erhältlich sind;
- 25 - anionische Polymere, wie Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhält-
30 lich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer, Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacryl-
amid-Terpolymer, die beispielsweise unter der Bezeichnung
35 Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden, sowie Luvimer® (BASF, Terpolymer aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat und Methacrylsäure), oder
- kationische (quaternisierte) Polymere, z.B. kationische
40 Polyacrylatcopolymere auf Basis von N-Vinyl lactamen und deren Derivaten (N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam etc.) sowie übliche kationische Haarconditionerpolymere, z.B. Luviquat® (Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinyl-
imidazoliummethochlorid), Luviquat® Hold (Copolymerisat
45 aus quaternisiertem N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam), Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallylammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre

24

Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen), Polyquaternium-Typen (CTFA-Bezeichnungen) etc.;

- 5
- nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z.B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).
- 10 Die erfindungsgemäßen vernetzten Polyurethane auf Basis von mindestens einem Polytetrahydrofuran werden vorzugsweise als Mischung mit einem anderen amidgruppenhaltigen Haarpolymer eingesetzt. Dazu zählen z.B. die in der DE-A-42 25 045 beschriebenen Polyurethane, die zuvor beschriebenen Vinylpyrrolidon/Acrylat-
- 15 Terpolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere (z.B. Ultrahold®strong der BASF Aktiengesellschaft), die zuvor beschriebenen amidgruppenhaltigen amphoteren Polymere (z.B. Amphomer®) und insbesondere Copolymerisate, die einen Anteil an amidgruppenhaltigen Monomeren, wie N-Vinyllactamen,
- 20 von mindestens 30 Gew.-% aufweisen (z.B. Luviskol®plus und Luviskol®VA37 der BASF Aktiengesellschaft). Besonders bevorzugt sind Mischungen aus den Polyurethanen mit diesen amidgruppenhaltigen Haarpolymeren.
- 25 Die anderen Haarpolymere sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels enthalten.
- Ein bevorzugtes Haarbehandlungsmittel enthält:
- 30 a) 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines vernetzten Polyurethans gemäß Anspruch 1,
- b) 40 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%, eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser und wassermischbares
- 35 Lösungsmitteln, bevorzugt C₂- bis C₅-Alkoholen, insbesondere Ethanol, und Mischungen davon,
- c) 0 bis 50 Gew.-% eines Treibmittels, vorzugsweise Dimethylether,
- 40 d) 0 bis 15 Gew.-% mindestens eines von a) verschiedenen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Haarpolymeren,
- e) 0 bis 0,2 Gew.-% mindestens eines wasserunlöslichen Silicons,
- 45 f) 0 bis 2 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, siloxanhaltigen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers.

25

Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente d) mindestens ein anderes, in Wasser lösliches oder dispergierbares Haarpolymer enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, 5 bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Bevorzugt können dabei vernetzte Polyurethane eingesetzt werden, die keine Siloxangruppen einpolymerisiert enthalten.

Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente e) mindestens ein 10 wasserunlösliches Silicon, insbesondere ein Polydimethylsiloxan, z.B. die Abil®-Typen der Fa. Goldschmidt, enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,001 bis 0,2 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

15

Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente f) mindestens ein nichtionisches, siloxanhaltiges, wasserlösliches oder -dispergierbares Polymer, insbesondere ausgewählt unter den zuvor beschriebenen Polyethersiloxanen, enthalten. Der Anteil 20 dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich gegebenenfalls 25 Entschäumer, z.B. auf Silicon-Basis, enthalten. Der Anteil des Entschäumers beträgt im Allgemeinen bis zu etwa 0,001 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels.

Ein besonders bevorzugtes Haarbehandlungsmittel enthält:

30 a) 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines vernetzten Polyurethans nach Anspruch 1,

b) 50 bis 98 Gew.-% eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser, Ethanol und Mischungen davon,

35

c) 0 bis 50 Gew.-% eines Treibmittels,

d) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren, amidgruppenhaltigen, siliconfreien Haarpoly- 40 mers,

e) 0 bis 0,1 Gew.-% mindestens eines wasserunlöslichen Silicons,

f) 0 bis 1 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, siloxan- 45 haltigen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers.

sowie übliche Zusatzstoffe.

26

Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem amidgruppenhaltigen Haarpolymer d) um ein Polymerisat, welches ein oder mehrere amidgruppenhaltige Monomere einpolymerisiert enthält. Bevorzugte amidgruppenhaltige Monomere sind N-Vinyl-
5 lactame, die bevorzugt ausgewählt sind unter N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, deren Derivaten, die z.B. einen oder mehrere C₁- bis C₄-Alkylsubstituenten aufweisen können, und Mischungen davon. Die Haarpolymere d) enthalten diese dann vorzugsweise in einer Menge von mindestens 30 Gew.-% einpolymerisiert. Geeignet
10 ist auch eine Polymermischung, die mindestens ein solches Copolymerisat aufweist. Besonders bevorzugt sind die Luviskol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft, wie Luviskol VA37 und Luviskol plus.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich
15 bei dem amidgruppenhaltigen Haarpolymer d) um ein siliconfreies Polyurethan, wie sie z.B. in der DE-A-42 25 045, DE-A-42 41 118 und EP-A-619 111 beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel besitzen den Vorteil, dass sie
20 einerseits den Haaren die gewünschte Festigkeit verleihen und andererseits die Polymere leicht auswaschbar (redispergierbar) sind, und sie dem Haar zusätzlich Glätte und/oder Glanz verleihen. Darüber hinaus lassen sich ~~Haarbehandlungsmittel~~ mit einem in VOC-Gehalt von weniger als 60 Gew.-%, bevorzugt weniger
25 als 60 Gew.-%, und auch rein wässrige Formulierungen herstellen, selbst wenn sie als Haarspray formuliert sind.

Die zuvor erfindungsgemäßen vernetzten Polyurethane eines Polytetrahydrofurans und/oder Polysiloxans eignen sich auch
30 als Hilfsmittel in der Pharmazie, wie z.B. als Überzugsmittel und/oder Bindemittel für feste Arzneiformen. Sie können auch in Cremes und als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbindemittel eingesetzt werden. Des Weiteren eignen sie sich für die Verwendung als Beschichtungsmittel für die Textil-, Papier-,
35 Druck-, Leder- und Klebstoffindustrie.

Beispiele

Beispiel 8

40

In einem Reaktionskessel, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflusskühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 500 g [0,5 Mol] Polytetrahydrofuran (Mn = 1000 g/mol), 26,8 (0,2 mol) Trimethylol-
45 propan (TMP), 201 g (1,5 Mol), 228 g (2,2 Mol) Neopentylglykol (NPG) und 268g (2 Mol) Dimethylolpropansäure (DMPA) in 370 g Methylethylketon unter Erhitzen auf einer Temperatur von 80°C und

27

unter Rühren gelöst. Sobald sich alles gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 50°C abgekühlt. Anschließend wurden unter Rühren ein Gemisch aus 588 g (3,5 Mol) Hexamethylendiisocyanat und 333 g (1,5 Mol) Isophorondiisocyanat zugetropft, wobei die
5 Reaktionstemperatur anstieg. Unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der NCO-Gehalt des Gemisches praktisch konstant blieb. Danach kühlte man das Gemisch auf RT ab. Das Reaktionsprodukt wurde mit 161,3 g (1,8 Mol) 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP)/Wasser bei einer Temperatur von ca. 40°C
10 abgestoppt und zu 90 % neutralisiert. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum bei 40°C abdestilliert, wobei man eine wässrige Dispersion erhielt. Pulverförmige Polyurethane können durch Sprühtrockner erhalten werden.

15 Die Beispiele 1 bis 13 wurden entsprechend hergestellt. Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung sowie die anwendungstechnischen Eigenschaften an. Beispiele 1 bis 5 sind Vergleichsbeispiele, Beispiele 6 bis 13 sind erfindungsgemäß.

20

25

30

35

40

45

Tabelle

	P(Ester- diol)	PEG 1000	P(THF) 1000	A-Si 2122	TMP	HDI	NPG	DMPA	MDEA	IPDI	Flexibilitätsnote (mit AMP neutrali. Prod.)	Klebrig- keit
1	1.0	--	--	--	--	--	1.2	2.5	--	5	3	1
2	1.0	--	--	--	--	3	1.2	2.5	--	2	2	1
3	0.5	0.5	--	--	--	5	1.2	2.5	--	--	1	2-3
4	--	0.5	0.5	--	--	3	1.2	2.5	--	2	1	2-3
5	--	--	0.5	--	--	4	2.2	2.5	--	1	1	1-2
6	--	0.3	0.7	--	0.3	3	1.2	2.5	--	1.7	1	1-2
7	--	--	0.5	--	0.3	4	1.8	2.5	--	1	1	1
8	--	--	0.5	--	0.2	3.5	2.2	2.0	--	1.5	1	1
9	--	--	0.5	--	0.2	3.5	2.2	1.7	0.3	1.5	1	1
10	0.1	--	0.4	--	0.2	3.5	2.2	2.0	--	1.5	1	1
11	--	0.1	0.4	--	0.2	3.5	2.2	2.0	--	1.5	1	1

	P(Ester- diol)	PEG 1000	P(THF) 1000	A-Si 2122	TMP	HDI	NPG	DMPA	MDEA	IPDI	Flexibilitätsnote (mit AMP neutrali. Prod.)	Klebrig- keit
12	--	--	0.45	0.05	0.2	3.5	2	2.2	--	1.5	1	1
13	--	0.5	0.5	--	--	3	1.2	2.5	--	2	1	1
					0.2							

P(Ester-diol) : Polyesterdiol aus Isophthalsäure / Adipinsäure / Hexandiol(1,6) MG \approx 1000 g/mol
 PEG 1000 : Polyethylenglykol, MG \approx 1000 g/mol
 P(THF)1000 : Polytetrahydrofuran, MG \approx 1000 g/mol
 A-Si2122 : P(Dimethylsiloxan-diamin), Mn \approx 900 (Tegomer, Fa. Goldschmidt)
 NPG : Neopentylglykol
 DMPA : Dimethylolpropansäure
 HDI : Hexamethylendiisocyanat
 IPDI : Isophorondiisocyanat
 AMP : Amino-2-methyl-propanol
 MDEA : N-Methyldiethanolamin
 TMP : Trimethylolpropan

Anwendungstechnische Untersuchungen

Die Flexibilität wurde durch Messung des E-Moduls bestimmt

5

Flexibilität-Note = E-Modul (N/mm^2):

- | | |
|---------------------|--|
| 1: sehr flexibel | E-Modul $\leq 200 \text{ N/mm}^2$ |
| 2: flexibel | E-Modul = 200 bis 800 N/mm^2 |
| 10 3: mäßig-flexib. | E-Modul = 800 bis ca. 1400 N/mm^2 (noch messbar) |
| 4: Spröd | (Filme mit Schichtdicke von ca. 100 bis $150 \mu\text{m}$)
sind nicht ausstanzbar; nicht messbar |

Die Klebrigkeit wurde wie folgt bestimmt.

15

Ein Film (ca. $30 \mu\text{m}$ Filmschichtdicke) wurde auf eine Glasplatte aufgetragen und über Nacht bei 40°C und 75 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Klebrigkeit des Films wurde durch ein Fachpanel bestimmt.

20

- Note 1 = nicht klebrig
Note 2 = schwach klebrig
Note 3 = klebrig

25 Formulierungen

Um die Verwendung als Haarbehandlungsmittel zu demonstrieren, wurden folgende Haarbehandlungsmittel hergestellt:

30 (a) Aerosol-Haarspray (rein ethanolisch)

	Polyurethan gemäß Beispiel 7	3,00 %
	2-Amino-2-methyl-propanol	0,26 %
	Ethanol abs.	61,74 %
35	Dimethylether	35,00 %

(b) Aerosol-Haarspray (wässrig-alkoholisch)

	Polyurethan gemäß Beispiel 7	3,00 %
40	2-Amino-2-methyl-propanol	0,26 %
	Wasser dest.	10,00 %
	Ethanol abs.	51,74 %
	Dimethylether	35,00 %

45

31

(c) Handpumpenspray

	Polyurethan gemäß Beispiel 7	6,00 %
	2-Amino-2-methyl-propanol	0,52 %
5	Wasser dest.	93,48 %

(d) Haarfestiger (rein wässrig)

	Polyurethan gemäß Beispiel 7	4,00 %
10	2-Amino-2-methyl-propanol	0,37 %
	Wasser dest.	95,63 %

(e) Haarfestiger (wässrig-alkoholisch)

15	Polyurethan gemäß Beispiel 7	4,00 %
	2-Amino-2-methyl-propanol	0,37 %
	Wasser dest.	63,75 %
	Ethanol abs.	31,88 %

20

25

30

35

40

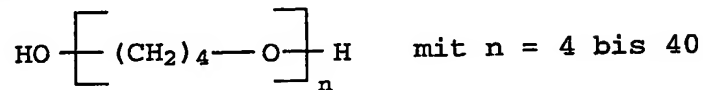
45

Patentansprüche

1. Vernetztes Polyurethan aus

5

- A) mindestens einem Polytetrahydrofuran der allgemeinen Formel



10

- B) mindestens einer Verbindung, die mehr als 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält

15

- C) mindestens einer Verbindung, die mindestens 2 aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül enthält, wobei es sich um anionogene, anionische, kationogene oder kationische Gruppen handelt

20

- D) mindestens einem Diisocyanat

25

- E) gegebenenfalls einer von B) und C) verschiedenen Verbindung, die mindestens 2 aktive Wasserstoffatome enthält und ein Molekulargewicht von 60 bis 5000 aufweist

oder die Salze davon.

30

2. Vernetztes Polyurethan nach Anspruch 1, wobei das Polytetrahydrofuran A) ein Molekulargewicht von 200 bis 3000, bevorzugt 250 bis 2000 aufweist.

35

3. Vernetztes Polyurethan nach Anspruch 1, wobei als Komponente B) Triole und/oder Triamine eingesetzt werden.

40

4. Vernetztes Polyurethan aus

45

- | | | | |
|-----|--------------------------------|---------------|----|
| 15 | bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 | bis 35 Gew.-% | A) |
| 0,1 | bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 | bis 2 Gew.-% | B) |
| 8 | bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 | bis 15 Gew.-% | C) |
| 25 | bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 | bis 50 Gew.-% | D) |
| 0 | bis 15 Gew.-%, insbesondere 0 | bis 10 Gew.-% | E) |

mit der Maßgabe, dass sich die Komponenten zu 100 % addieren.

45

5. Vernetztes Polyurethan aus

5 A) Polytetrahydrofuran, insbesondere mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000, bevorzugt 250 bis 2000, besonders bevorzugt von 600 bis 1500.

B) Trimethylolpropan (TMP)

10 C) Dimethylolpropansäure (DPMA)

D) mindestens einem Diisocyanat, bevorzugt Hexamethylen-diisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat.

15 E) gegebenenfalls Neopentylglykol.

6. Haarkosmetische Mittel, enthaltend

20 - 0,5 bis 20 Gew.-% eines vernetzten Polyurethans nach einem der vorangegangenen Ansprüche

- 40 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%, wenigstens eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser, wasser-mischbaren Lösungsmitteln und Mischungen davon

25 - 0 bis 50 Gew.-% eines Treibmittels.

7. Verwendung der vernetzten Polyurethane nach einem der vorangegangenen Ansprüche als kosmetische und/oder pharmazeutische Hilfsstoffe.

30

8. Verwendung nach Anspruch 7 als Filmbildner.

35 9. Verwendung der vernetzten Polyurethane nach einem der vorangegangenen Ansprüche als Beschichtungs-, Überzugs- und/oder Bindemittel für feste Arzneiformen.

40 10. Verwendung der vernetzten Polyurethane nach einem der vorangegangenen Ansprüche als Beschichtungsmittel für die Textil-, Papier-, Druck-, Leder- und Klebstoffindustrie.

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G18/08 C08G18/66 C08G18/48 A61K8/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 938 889 A (BASF AG) 1 September 1999 (1999-09-01) cited in the application claims 1,13; examples 5-9	1-10
Y	EP 0 994 136 A (BAYER AG) 19 April 2000 (2000-04-19) claims 1,8; example 1	1-10
A	EP 0 619 111 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 12 October 1994 (1994-10-12) the whole document	1-10
X	US 6 046 295 A (SENGUPTA ASHOK ET AL) 4 April 2000 (2000-04-04) example 16	1-10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2003

Date of mailing of the international search report

04/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheuer, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03430

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 02 24777 A (PPG IND OHIO INC) 28 March 2002 (2002-03-28) example 4</p> <p>-----</p>	1-5,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03430

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0938889	A	01-09-1999	DE 19807908 A1	26-08-1999
			CN 1229639 A	29-09-1999
			EP 0938889 A2	01-09-1999
			JP 11322549 A	24-11-1999
			US 6277386 B1	21-08-2001
EP 0994136	A	19-04-2000	DE 19847791 A1	20-04-2000
			AU 5402099 A	20-04-2000
			EP 0994136 A1	19-04-2000
			JP 2000119511 A	25-04-2000
			KR 2000029096 A	25-05-2000
			US 6284836 B1	04-09-2001
			ZA 9906525 A	17-04-2000
EP 0619111	A	12-10-1994	CA 2120644 A1	07-10-1994
			DE 69401230 D1	06-02-1997
			DE 69401230 T2	24-04-1997
			EP 0619111 A1	12-10-1994
			JP 6321741 A	22-11-1994
			US 5626840 A	06-05-1997
US 6046295	A	04-04-2000	US 5554686 A	10-09-1996
			AU 682165 B2	25-09-1997
			AU 5741394 A	04-07-1994
			DE 69323901 D1	15-04-1999
			DE 69323901 T2	12-08-1999
			EP 0677072 A1	18-10-1995
			ES 2128549 T3	16-05-1999
			HK 1012645 A1	12-05-2000
			JP 8504230 T	07-05-1996
			WO 9413723 A1	23-06-1994
WO 0224777	A	28-03-2002	AU 9112901 A	02-04-2002
			WO 0224777 A2	28-03-2002

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03430

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/08 C08G18/66 C08G18/48 A61K8/87

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 938 889 A (BASF AG) 1. September 1999 (1999-09-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,13; Beispiele 5-9 ---	1-10
Y	EP 0 994 136 A (BAYER AG) 19. April 2000 (2000-04-19) Ansprüche 1,8; Beispiel 1 ---	1-10
A	EP 0 619 111 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 12. Oktober 1994 (1994-10-12) das ganze Dokument ---	1-10
X	US 6 046 295 A (SENGUPTA ASHOK ET AL) 4. April 2000 (2000-04-04) Beispiel 16 --- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheuer, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 24777 A (PPG IND OHIO INC) 28. März 2002 (2002-03-28) Beispiel 4 -----	1-5,8-10

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03430

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0938889	A	01-09-1999	DE 19807908 A1	26-08-1999
			CN 1229639 A	29-09-1999
			EP 0938889 A2	01-09-1999
			JP 11322549 A	24-11-1999
			US 6277386 B1	21-08-2001
EP 0994136	A	19-04-2000	DE 19847791 A1	20-04-2000
			AU 5402099 A	20-04-2000
			EP 0994136 A1	19-04-2000
			JP 2000119511 A	25-04-2000
			KR 2000029096 A	25-05-2000
			US 6284836 B1	04-09-2001
			ZA 9906525 A	17-04-2000
EP 0619111	A	12-10-1994	CA 2120644 A1	07-10-1994
			DE 69401230 D1	06-02-1997
			DE 69401230 T2	24-04-1997
			EP 0619111 A1	12-10-1994
			JP 6321741 A	22-11-1994
			US 5626840 A	06-05-1997
US 6046295	A	04-04-2000	US 5554686 A	10-09-1996
			AU 682165 B2	25-09-1997
			AU 5741394 A	04-07-1994
			DE 69323901 D1	15-04-1999
			DE 69323901 T2	12-08-1999
			EP 0677072 A1	18-10-1995
			2128549 T3	16-05-1999
			1012645 A1	12-05-2000
			JP 8504230 T	07-05-1996
			9413723 A1	23-06-1994
WO 0224777	A	28-03-2002	AU 9112901 A	02-04-2002
			WO 0224777 A2	28-03-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.